

# Modelering en simulering van een industriële reactor voor de productie van biodiesel

Jolien Stevens

UGent

Jolien.Stevens@

UGent.be

Stijn Van Auwenis

UGent

Stijn.VanAuwenis@

UGent.be

Sofie Verstichelen

UGent

Sofie.Verstichelen@

UGent.be

Nicolas Willekens

UGent

Nicolas.Willekens@

UGent.be

## ABSTRACT

Een industrieelreactormodel voor de transesterificatie van methanol en ethylacetaat werd ontwikkeld, vertrekkende van laboschaalexperimenten en kinetische modellering. Bepaalde fenomenen zoals warmte-effecten en opstart-fenomenen, die doorgaans verwaarloosbaar zijn op laboschaal, zijn dat niet meer op industriële schaal. Daarom is het niet mogelijk laboschaalresultaten 'op te blazen' naar deze industriële schaal. In eerste instantie wordt experimentele informatie opgemeten over het (transiënte) stromingsgedrag in de laboreactor. Vervolgens wordt de reactiekinetiek bepaald waarna met behulp van de verkregen experimentele data en warmte-effecten op industriële schaal het reactormodel wordt geconstrueerd. Hiermee wordt het effect van verschillende reactiecondities en reactoreigenschappen bepaald op de conversie van methanol en ethylacetaat tijdens transesterificatie.

## Kernwoorden

Industrieelreactormodel, transesterificatie, reactiekinetiek, reactoreigenschappen, stromingspatroon.

## INLEIDING

In dit project wordt de zuurgekatalyseerde transesterificatie van methanol en ethylacetaat uitgevoerd, als modelreactie voor de productie van biodiesel. De transesterificatie gaat door met behulp van een katalysator. Een katalysator versnelt een chemische reactie zonder zelf te worden verbruikt en biedt een alternatief reactiepad dat weliswaar complexer maar wel energetisch gunstiger is dan het thermische reactiepad. Er wordt gebruik gemaakt van alternatieve, heterogene en meer milieuvriendelijke katalysatoren ten opzichte van diegene gebruikt in bestaande processen. Industriële reactoren worden bedreven bij specifieke condities waardoor bepaalde fenomenen die verwaarloosbaar zijn op laboschaal, een significante invloed kunnen uitoefenen op het verloop van het proces, zoals niet-isothermiciteit door de exothermiciteit van de reactie. In dit werk werden initieel 'cold flow' experimenten uitgevoerd, d.z., experimenten in de afwezigheid van reactie, die informatie geven over het (transiënte) stromingsgedrag in de reactor. Vervolgens werden er kinetische experimenten uitgevoerd. Gebaseerd op deze data werd een industriële reactor gesimuleerd rekening houdend met de warmte-effecten die gepaard gaan met de reactie. Het is eveneens mogelijk de transiënte effecten, veroorzaakt door de opstart van een reactor

en door het aanpassen van bepaalde reactiecondities, in rekening te brengen. Het uiteindelijke doel van dit project is het simuleren van een industriële reactor voor de productie van biodiesel.

Transesterificatie wordt op industriële schaal gebruikt voor de productie van biodiesel uit pure plantaardige olie. Om de reactie te laten doorgaan wordt gebruik gemaakt van een katalysator, in dit geval een hars.

## Harsen

Een hars is een heterogene katalysator. Harsen zijn milieuvriendelijk, niet-corrosief, stabiel en herbruikbaar. Ze beschikken over zure actieve centra die de reactie katalyseren. Er bestaan twee soorten harsen, nl. macroporeuze en geltype. Het hars kan zwellen waardoor de actieve centra gemakkelijk te bereiken zijn. Het geltype zwelt makkelijker dan het macroporeus type en is bijgevolg actiever. Wegens de grotere beschikbaarheid werd in dit project echter hars K2629 gebruikt, d.i., een macroporeus hars [1,2].

## Transesterificatie

Transesterificatie is de reactie die doorgaat tijdens de productie van biodiesel uit biomassa. Het is een reactie waarbij de alkylgroep R'' van een ester wordt uitgewisseld met de alkylgroep R' van een alcohol. Zo ontstaat een verschillend ester en alcohol, zie Figuur 1.



**Figuur 1: Schematische voorstelling transesterificatie tussen een alcohol en een ester**

De transesterificatie kan uitgevoerd worden met behulp van een zure katalysator. Sterke zuren katalyseren de transesterificatie doordat ze een proton doneren aan de carbonylgroep, waardoor een sterker elektrofiel wordt gevormd. Het gevormde carbokation wordt door resonantie gestabiliseerd en ondergaat een nucleofiele aanval van het alcohol waardoor een tetraedraal intermediair wordt gevormd. Protonering door het solvent zorgt vervolgens voor een goede leaving group op het intermediair en leidt uiteindelijk tot de splitsing in een geprotoneerd ester en een alcohol.

## PROCEDURES

De experimentele opstelling bestaat uit een glazen buis met een diameter van 15 mm, een lengte van 400 mm, exclusief in- en uitlaat, en een volume van ca. 150 ml. De aanwezigheid van een dubbele wand rond de reactorbuis laat temperatuurregeling toe d.m.v. thermische olie. De

reactor wordt in opwaartse richting doorstroomd. Een externe pomp levert een debiet tussen nul en 20 ml min<sup>-1</sup> vanuit een voedingsvat waarvan de massa continu kan opgevolgd worden ter controle van het ingestelde pompdebiet. Dezelfde opstelling werd gebruikt voor de experimenten met katalysator, met als enige verschil dat voor deze katalytische experimenten een pakking werd aangebracht in de reactor. Van in- naar uitlaat toe bestond de pakking achtereenvolgens uit een grote hoeveelheid kleine glazen holle cilinderbuisjes, twee lagen glaswol waartussen de katalysator werd geplaatst en opnieuw een laag cilinderbuisjes. De resultaten van de coldflowexperimenten werden vastgelegd a.h.v. conductiviteitsmetingen en UV-VIS spectroscopie. Voor de verwerking van de experimenten met katalysator werd gebruik gemaakt van gaschromatografie.

### COLDFLOW

In de coldflowexperimenten werd de reactor vanaf een bepaald tijdstip continu doorstroomd met een zoutwateroplossing. Door de experimenten uit te voeren bij variërend debiet en in aan- en afwezigheid van een pakking in de reactorbuis, wordt de invloed van de verschillende procesparameters op het stromingspatroon doorheen de reactor nagegaan. De pakking wordt gebruikt om een katalysatorbed te imiteren. Het verkregen stromingspatroon, zie Figuur 2, is niet-ideale propstrooming. Dit gedrag ontstaat doordat bovenop de superficiële snelheid van de vloeistof  $u_s$ , nog een extra snelheidsterm, die enkel van toepassing is op het zout, tot uiting komt als gevolg van axiale diffusie. Deze diffusie ontstaat door het concentratieverschil aan het vloeistoffront. Met de effectieve axiale diffusie van het zout correspondeert een flux  $J$  (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>), die wordt beschreven door de wet van Fick via de effectieve diffusiecoëfficiënt  $D_e$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

$$J = -D_e \frac{dC_{\text{zout}}}{dz} \quad (1)$$

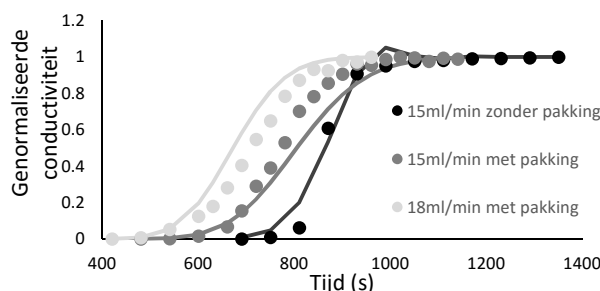
Deze flux is een extra bijdrage bovenop de ideale propstrooming met superficiële snelheid  $u_s$  (m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) en leidt tot de volgende continuïteitsvergelijking:

$$\frac{\partial C_{\text{zout}}}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{\text{zout}}}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_{\text{zout}}}{\partial z}, u = v_{\text{corr}} u_s \quad (2)$$

Deze vergelijking staat model voor hoe het zout of een andere molecule zal diffunderen doorheen de reactorbuis als functie van de tijd, maar bevat een aantal onbekende parameters, nl. de diffusiecoëfficiënt  $D_e$  en een correctiefactor op het reactorvolume  $v_{\text{corr}}$ . Deze volume correctieve factor is noodzakelijk door de aanwezigheid van de pakking in de reactor, wat leidt tot een afname in beschikbaar reactorvolume.

### Resultaten

De uiteindelijke respons van het model is de genormaliseerde conductiviteit van het zout in het gedemineraliseerd water en de daarmee verbonden concentratie. Dit opgemeten concentratieprofiel wordt gebruikt om het model te regresseren en zo de onbekende parameters te kwantificeren. Er werden drie experimenten uitgevoerd. Het eerste experiment werd uitgevoerd in een lege reactor met een debiet van 15 ml min<sup>-1</sup>, het tweede werd uitgevoerd bij hetzelfde debiet maar in een reactor gevuld met pakking en het laatste experiment werd uitgevoerd in een gevulde reactor bij een debiet van 18 ml min<sup>-1</sup>. De experimentele evenals de simulatieresultaten zijn weergegeven in Figuur 2 en de geschatte parameters in Tabel 1. De overeenkomst tussen experimentele observaties en gesimuleerde stroming is heel goed, zie Figuur 2. Tevens hebben alle parameters een relatief nauw betrouwbaarheidsinterval en is de regressie steeds significant, zie Tabel 1. Uit Tabel 1 blijkt verder dat de diffusiecoëfficiënt in de gevulde reactorbuis groter is dan deze in de lege. Dit wordt verklaard doordat de pakking meer wervels doet ontstaan en er dus ook meer axiale diffusie plaatsvindt dan wanneer deze pakking afwezig is. Ook bij een hoger debiet is de diffusiecoëfficiënt hoger omdat de hogere snelheid voor meer wervels en dus meer axiale diffusie zorgt. Figuur 2 toont dat de doorbraak voor de experimenten met pakking eerder plaatsvindt. Door de aanwezigheid van de pakking heeft de reactor nl. een kleiner effectief volume, waardoor de vloeistof sneller doorstroomt en de doorbraak bijgevolg sneller plaatsvindt.



**Figuur 2: Regressie experimenten; symbolen = experimentele data; lijnen = geschatte data**

### TRANSESTERIFICATIE

De transesterificatie tussen methanol en ethylacetaat werd uitgevoerd bij verschillende reactiecondities. Deze data werden gebruikt om de activiteit van de katalysator te bepalen onder stationaire condities. Tenslotte werden ook de warmte-effecten in rekening gebracht om het industrieelreactormodel te verkrijgen.

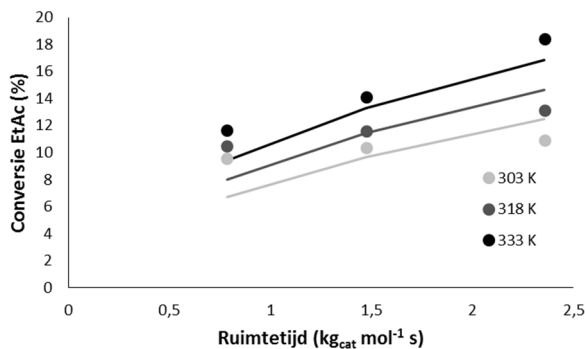
### Reactiekinetiek

De transesterificatie experimenten werden uitgevoerd bij variërende temperatuur, molaire verhouding van de

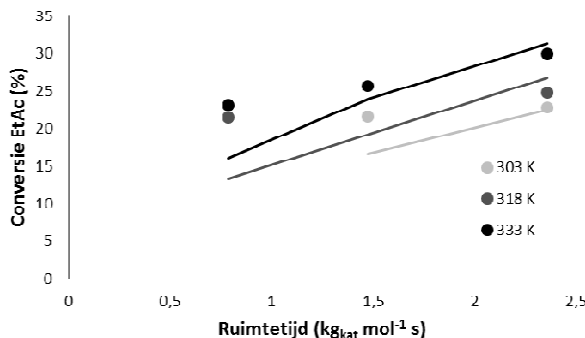
**Tabel 1: Geschatte waarden, het overeenkomstig betrouwbaarheidsinterval en statistische analyse van de parameters door Athena Visual Studio bij de bepaling van het stromingspatroon d.m.v. coldflowexperimenten**

	15 ml/min zonder pakking		15 ml/min met pakking		18 ml/min met pakking	
	$D_e$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$V_{\text{corr}}$ (-)	$D_e$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$V_{\text{corr}}$ (-)	$D_e$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$V_{\text{corr}}$ (-)
Optimale schattingen	1.49 ± 1.30	0.73 ± 0.01	6.09 ± 0.69	0.81 ± 0.03	8.73 ± 0.97	0.73 ± 0.011
t-waarde	2.6	135.0	18.5	497.1	19.3	454.8
F waarde	511		11900		9320	
F tabel	5.0		4.4		4.6	

reactanten en debiet, meer bepaald voor molaire verhoudingen van methanol:ethylacetaat van 10:1, 5:1 en 1:1, bij temperaturen 303 K, 318 K en 333 K en bij debieten 5 ml min<sup>-1</sup>, 8 ml min<sup>-1</sup> en 15 ml min<sup>-1</sup>. In totaal werden dus 27 experimenten uitgevoerd die een uitgebreide dataset vormen om het reactormodel te bepalen. De opgemeten conversies bij constante molaire verhouding MeOH:EtAc 1:1 en 5:1 worden respectievelijk weergegeven door de symbolen in Figuur 3 en Figuur 4. De conversie wordt telkens weergegeven a.f.v. de ruimtetijd. Beide grafieken tonen dat de conversie stijgt met stijgende temperatuur bij constante ruimtetijd. Indien Figuur 3 en Figuur 4 onderling worden vergeleken, blijkt dat er hogere conversies worden bereikt voor een hogere molaire verhouding van de reactanten.



**Figuur 3: Conversie EtAc a.f.v. ruimtetijd bij verschillende temperaturen; molaire verhouding MeOH:EtAc=1:1; symbolen = experimentele data; lijnen = simulatie**



**Figuur 4: Conversie EtAc a.f.v. ruimtetijd bij verschillende temperaturen; molaire verhouding MeOH:EtAc=5:1; symbolen = experimentele data; lijnen = simulatie**

Uit literatuur wordt voor deze reactie een reactiesnelheidsvergelijking gehaald, uitgaande van het 'exchange based kinetic model' [1]. Hierbij wordt aangenomen dat alle actieve centra op de katalysator steeds bezet zijn en dat de eerste stap van de reactie een uitwisseling van twee componenten op de actieve site van het hars is, zie vergelijking 3.

$$r = \frac{k_{SR}K_{EtOAc}(a_{EtOAc} - \frac{1}{K_{eq}} \frac{a_{EtOH}a_{MeOAc}}{a_{MeOH}})}{1 + \frac{K_{EtOAc}a_{EtOAc} + K_{MeOAc}a_{MeOAc}}{a_{MeOH}}} \quad (3)$$

Hierbij is  $k_{SR}$  de oppervlaktereactiesnelheidscoëfficiënt,  $K_i$  de uitwisselingsevenwichtscoëfficiënt van component  $i$ ,  $K_{eq}$  de evenwichtscoëfficiënt van de globale reactie en  $a_i$  de bulkactiviteit van component  $i$ . Om de complexiteit van het model te beperken wordt er rekening gehouden met concentraties  $c$  in plaats van activiteiten  $a$ . De te schatten parameters zijn  $k_{SR}$ ,  $K_{EtOAc}$ ,  $K_{MeOH}$ . De reactiesnelheidscoëfficiënt  $k_{SR}$  wordt beschreven door de Arrheniusvergelijking, die gereparameteriseerd wordt om sterke binaire correlatie tussen de Arrhenius parameters, nl. de voorfactor en de activeringsenergie, te vermijden:

$$k_{SR} = k_{SRTref} \exp \left[ -\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (4)$$

met  $E_A$  de activeringsenergie,  $R$  de universele gasconstante en  $k_{Tref}$  de reactiesnelheidscoëfficiënt bij de referentietemperatuur. De parameters die worden geschat door regressie zijn dus  $k_{SRTref}$ ,  $E_A$ ,  $K_{EtOAc}$  en  $K_{MeOH}$ . De uiteindelijke respons van het model is de conversie  $X_{EtAc}$ . Tabel 2 toont de geschatte waarden voor de vier parameters van de reactiesnelheidsvergelijking. De schattingen voor  $K_{EtOAc}$  en  $K_{MeOH}$  zijn echter minder betrouwbaar dan de schattingen voor de eerste twee parameters. De lagere betrouwbaarheid voor deze twee evenwichtsconstanten is hoogstwaarschijnlijk gerelateerd aan het gebruik van concentraties eerder dan activiteiten, hetgeen echter buiten het bestek van dit project viel. De lijnen in Figuur 3 en Figuur 4 stellen de gesimuleerde waarden voor. Hoewel deze afwijkingen vertonen ten opzichte van de experimentele waarden, worden de algemeen waargenomen trends wel gereproduceerd. De trends zijn meer uitgesproken bij de gesimuleerde resultaten dan bij de experimentele.

## INDUSTRIEELREACTORMODEL

In een laboschaalreactor zijn de warmte-effecten verwaarloosbaar terwijl dit bij een industriële reactor niet zo is. Dit heeft als gevolg dat bij de modelering van de industriële reactor, deze warmte-effecten mee in rekening moeten worden gebracht. Dit wordt in het model geïmplementeerd door middel van de energievergelijking:

$$u_s \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = (-\Delta H^\circ) r_A \rho_B - 4 \frac{U}{d_t} (T - T_r) \quad (5)$$

Met:

$u_s$  = axiale snelheid (m s<sup>-1</sup>)

$\rho_g$  = dichtheid van reactorinhoud (kg m<sup>-3</sup>)

$c_p$  = molaire warmtecapaciteit van reactorinhoud (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

$\Delta H^\circ$  = reactie-enthalpie (J mol<sup>-1</sup>)

$r_A$  = reactiesnelheid (mol s<sup>-1</sup> kg<sub>kat</sub><sup>-1</sup>)

$\rho_B$  = dichtheid katalysator (kg<sub>kat</sub> m<sup>-3</sup>)

$U$  = algemene warmtetransfer coëfficiënt (J s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>)

**Tabel 2: Geschatte waarden voor de parameters van de reactiesnelheidsvergelijking door Athena Visual Studio**

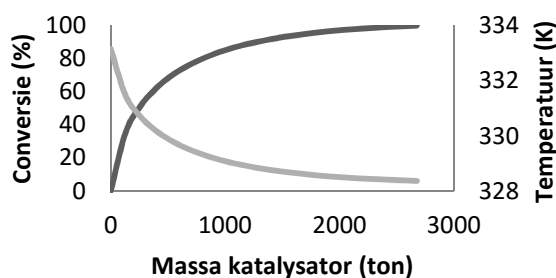
	$k_{SRTref}$ (mol kg <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$E_A$ (10 <sup>4</sup> J mol <sup>-1</sup> )	$K_{EtOAc}$ (10 <sup>-5</sup> )	$K_{MeOH}$
Optimale schattingen	0.730 ± 0.370	1.62 ± 1.06	3.71	36.9 ± 42.3
t-waarde	4.15	3.23E+00		1.84
F waarde		44.9		
F tabel		4.41		

$d_r$  = dikte reactorwand (m)

$T_r$  = omgevingstemperatuur of oventemperatuur (K)

Als deze vergelijking in combinatie gebruikt wordt met het kinetisch model, is het mogelijk een industriële reactie in stationaire toestand te simuleren. A.h.v. een stel inlaatcondities kan het temperatuursverloop en het conversieprofiel in de reactor gesimuleerd worden. Door het veranderen van een conditie terwijl alle andere condities constant worden gehouden, kan het effect ervan op de conversie worden bepaald. Realistische waarden werden gekozen voor de verschillende reactiecondities. De waarden voor  $k_{SRTref}$ ,  $E_A$ ,  $K_{EtOAc}$ ,  $K_{MeOH}$  en de diffusiecoëfficiënt zijn diegene zoals bepaald in Tabel 2. Een reactor kan op verschillende wijzen worden bedreven: isotherm, adiabatisch en zodanig dat er warmteoverdracht met de omgeving mogelijk is. Voor elk van deze gevallen wordt een conversie van 95 % vooropgesteld zodat het mogelijk is de verschillende gevallen te vergelijken. Uit de massa katalysator die hiervoor nodig is, worden de dimensies van de reactor berekend.

Zowel in een isotherm als in een adiabatisch bedreven reactor spelen de omgevingstemperatuur en het warmte-uitwisselingsoppervlak geen rol voor de geobserveerde kinetiek. De enige procescondities die een invloed hebben zijn de inlaattemperatuur en de hoeveelheid katalysator. De conversies van de isotherme en adiabatiese reacties vertonen een gelijkaardig verloop, zie Figuur 5 voor het adiabatiese geval. Er werd berekend dat er bij de isotherme reactor minder katalysator nodig is om dezelfde conversie te verkrijgen dan in het adiabatisch geval, wat een kleinere reactor vereist. Dit wordt verklaard doordat in het adiabatiese geval de temperatuur afneemt, aangezien de reactie endotherm is, waardoor de reactiesnelheid afneemt. Hier tegenover staat echter de nodige extra energie kost om de temperatuur constant te houden in het isotherme geval.



**Figuur 5: Conversie bij  $T^0 = 333$  K (donkergrijs) en temperatuursverloop (lichtgrijs) als functie van de axiale coördinaat van de adiabatisch bedreven reactor**

In een reactor waar warmteoverdracht met de omgeving mogelijk is, hebben meerdere factoren een invloed op de conversie. Een eerste factor is de omgevingstemperatuur, vervolgens kan ook de warmtetransfercoëfficiënt ( $U$ ) van de reactorwand variëren. Tevens heeft de lengte-diameter verhouding ( $L/D$  ratio) van de reactor een effect op de grootte van het warmte uitwisselend oppervlak bij eenzelfde reactorinhoud. Ook hier zullen de temperatuur waarop het reactiemengsel de reactor betreedt en de hoeveelheid katalysator mee de conversie bepalen. Indien de omgevingstemperatuur lager is dan de

ingangstemperatuur van het reactiemengsel heeft een reactor met een hogere warmteoverdrachtscoëfficiënt en/of een hogere lengte-diameter verhouding meer katalysator nodig om dezelfde conversie te halen. Indien de omgevingstemperatuur echter gelijk is aan de ingangstemperatuur of groter is dan de ingangstemperatuur heeft een reactor met een hogere warmteoverdrachtscoëfficiënt en/of een hogere lengte-diameter verhouding minder katalysator nodig om dezelfde conversie te halen.

## CONCLUSIE

In dit project werd een industrieelreactormodel voor de productie van biodiesel uit natuurlijke oliën opgesteld. Door het uitvoeren van coldflowexperimenten werd het stromingspatroon in de reactor bepaald, belangrijk om opstart- en overgangsfenomenen van de reactor te kwantificeren. De coldflowexperimenten toonden een niet-ideale propstroming in de reactor. Vervolgens werd de activiteit van de katalysator bepaald onder stationaire condities door het uitvoeren van kinetische experimenten. De reactie die werd uitgevoerd is de transesterificatie van methanol en ethylacetaat. De uitgebreide dataset die uit deze experimenten werd verkregen, werd gebruikt voor het schatten van de parameters in de snelheidsvergelijking. Vervolgens werden ook de warmte-effecten in rekening gebracht door combinatie van de geschatte parameters en de energievergelijking. Op deze manier werd een model verkregen voor het temperatuursverloop en de conversie in de reactor. Het uiteindelijke doel van een industriële reactor is het behalen van een zo hoog mogelijke conversie tegen een zo laag mogelijke kostprijs. In het ideale geval wordt de reactor adiabatisch bedreven. Dit gaat weliswaar gepaard met een grotere hoeveelheid benodigde katalysator, maar wordt gecompenseerd door de lagere energiekost. Er wordt dus gestreefd naar de beste benadering van een adiabatisch bedreven reactor. Het model kan verder verfijnd worden door ook de opgemeten transiënte fenomenen expliciet op te nemen in het model.

## ROL VAN DE STUDENT

Jolien Stevens, Stijn Van Auwenis, Sofie Verstichelen en Nicolas Willekens zijn allen derde bachelor studenten aan de Universiteit van Gent in de richting Chemische technologie en Materiaalkunde. Het onderwerp van deze bachelorproef werd voorgesteld door de promotor prof. dr. ir. Joris Thybaut en begeleid door dr. ir. Kenneth Toch. Elke student had zijn bijdrage in de literatuurstudie, het uitvoeren van experimenten, het verwerken van de resultaten, het schrijven van het verslag en het maken van de poster. Verder werd er ook een tussentijdse presentatie gegeven en als afsluiter werd het project voorgesteld a.h.v. een posterpresentatie.

## REFERENTIES

1. Evelien Van de Steene, Jeriffa De Clercq., Joris W. Thybaut, Ion-exchange resin catalyzed transesterification of ethyl acetate with methanol: Gel versus macroporous resins. Chemical Engineering Journal, 2014. 242: p. 170-179.
2. D'hondt, B., Transesterificatie van ethylacetaat met methanol: modelgebaseerde katalysatoroptimalisatie. 2010